

разветвленную систему мелких пор. При наличии хорошей адгезии пористого осадка к поверхности электрода, такие структуры обладают высокой удельной поверхностью.

Таким образом, состав электролита оказывает влияние на плотность и общую пористость никелевых пен, а также на размер и количество крупных пор.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Electrodeposition and characterization of nickel–copper metallic foams for application as electrodes for supercapacitors / S. Eugenio, T. M. Silva, M. J. Carmezim [et al.] // Journal of Applied Electrochemistry. – 2014. – №44. – p. 455–465.
2. Plowman, B. J. Building With Bubbles: The Formation of High Surface Area Honeycomb-like Films via Hydrogen Bubble Templated Electrodeposition / B. J. Plowman, L. A. Jones, S. K. Bhargava // Chemical Communications. – 2015. – №51. – p. 4331-4346.
3. Marozzi, C.A. Development of electrode morphologies of interest in electrocatalysis. Part 1: Electrodeposited porous nickel electrodes / C.A. Marozzi, A.C. Chialvo // Electrochimica Acta. – 2000. – №45. – p. 2111–2120.

УДК 544.653.23

Л.В. Ляшок, проф.к.т.н.,  
В.П. Гомозов, доц.к.т.н.,  
С.Г. Дерибо, доц.к.т.н.,  
Водолажченко С.А. аспирант  
НТУ «ХПИ» Харьков

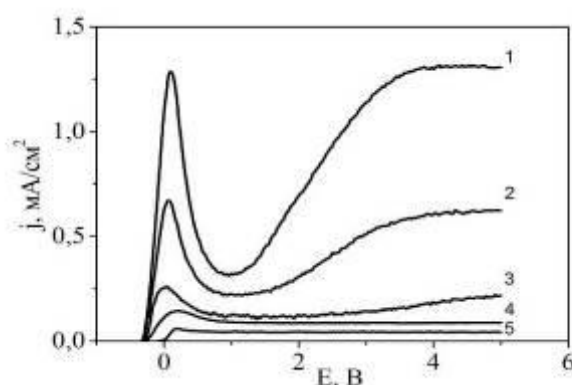
#### ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРТСТОГО ОКСИДА НИОБИЯ

Нанопористый оксид ниобия, сформированный с помощью электрохимического метода, может иметь аморфную или кристаллическую структуру с управляемой наноструктурированной морфологией поверхности и быть использован для создания композиционных материалов [1]. Анодная оксидная пленка (АОП) на ниобии обладает уникальными свойствами (поры нанометрового размера, высокая химическая и термическая стойкость, каталитическая активность и др.), что делает ее перспективной с практической точки зрения. Данный материал характеризуется возможностью эффективного применения для создания широкого

спектра устройств, таких как газовые сенсоры [2], солнечные батареи [3], катализаторы [3], тонкопленочные литиевые аккумуляторы [3] и др. Следовательно, разработка технологии электрохимического формирования пористых АОП на ниобии и исследование их свойств представляет существенную научно-практическую значимость.

Изучение анодного поведения ниобия проводили в растворах 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с добавлением  $\text{HF}$  (0,1 М; 0,25 М; 0,5 М; 1 М). Все электролиты были приготовлены из реактивов марки «х.ч.» и «ч.д.а.» на дистиллированной воде. Поляризационные исследования осуществляли на потенциостате Р – 45Х. В качестве рабочего электрода использовали ниобиевую фольгу толщиной 0,1 мм, чистотой 99,99 %. Образцы химически полировали в течение 5 – 10 с при комнатной температуре (20 – 25°C) в растворе следующего состава:  $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{HNO}_3 : \text{HF} = 5 : 2 : 2$ . Материалом противоэлектрода служил свинец. Электрод сравнения – насыщенный хлорсеребряный. Величины потенциалов приведены относительно нормального водородного электрода. Экспериментальные данные были обработаны с помощью программы EIS Spectrum Analyse. Данная программа позволяет моделировать частотные зависимости, различных эквивалентных схем и сравнивать их с экспериментально полученными результатам на ниобиевых образцах с АОП, и таким образом, позволяет подобрать эквивалентную схему, которая максимально точно будет описывать поведение исследуемой системы [4]. Путем анализа рассчитанных параметров выбранной эквивалентной схемы проводили оценку синтезированных оксидных покрытий.

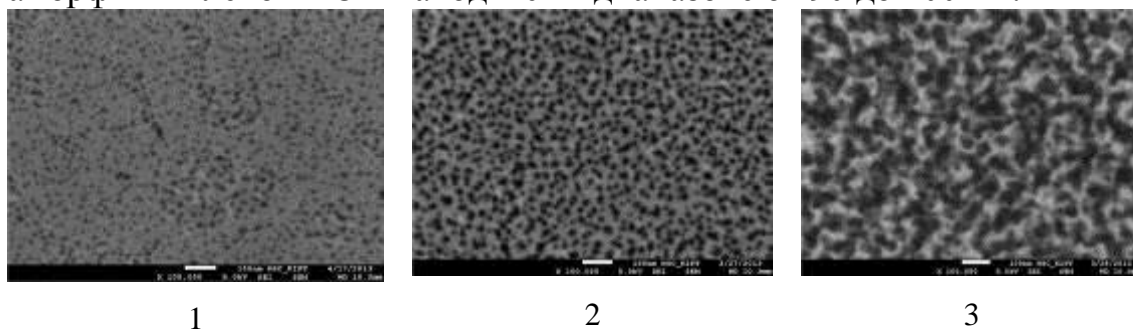
Установлено, что при анодировании ниобия в растворе 1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$  с увеличением концентрации  $\text{HF}$  в исследуемом диапазоне наблюдается общая тенденция повышения плотности тока (рис. 1), что может быть обусловлено взаимодействием  $\text{F}^-$  с пленкой  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , приводящим к активации поверхности оксида. На кривых (рис.1) наблюдается один максимум тока, что свидетельствует о необратимости протекания процесса формирования оксида ниобия. Значение пика тока увеличивается с ростом концентрации фторид-ионов в электролите. Резкий подъем анодного тока и переход системы в пассивное состояние связаны с формированием монослоя оксида высшей степени окисления на границе с электролитом.



**Рисунок 1 – Потенциодинамические анодные зависимости ниобия, которые получены в растворах: 1) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 1M HF; 2) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5M HF; 3) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25M HF; 4) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,1M HF; 5) 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Приведенные кривые показывают увеличение тока в диапазоне потенциалов от - 0,05 до + 0,45 В, что соответствует образованию барьерной пленки на ниобии. В электролитах 1 и 2 следующий рост тока, соответствующий росту пористого оксида, намного выше, чем в растворах 3 и 4. Такое поведение системы можно объяснить тем, что скорость растворения центров активной поверхности в этих электролитах преобладает над скоростью образования АОП.

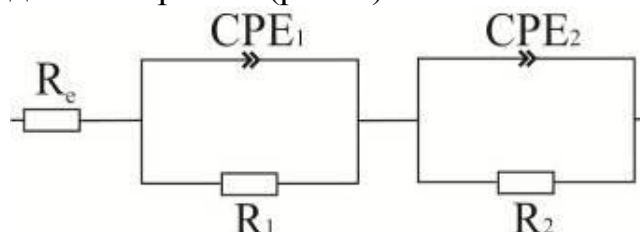
При увеличении напряжения от 20 до 60 В морфология поверхности оксидной пленки также меняется, что видно из сравнения рис. 2.1 и 2.2. Это может быть связано с повышением скорости растворения оксида из-за локального разогрева электролита в порах при высоких напряжениях. Толщина синтезированных аморфных пленок ПОН находится в диапазоне от 90 до 200 нм.



**Рисунок 2 – СЭМ поверхности анодного оксида ниобия синтезированного в течение 1 ч.:  
1) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 M HF, 20 В;  
2) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,25 M HF, 60 В;  
3) 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,5 M HF, 60В**

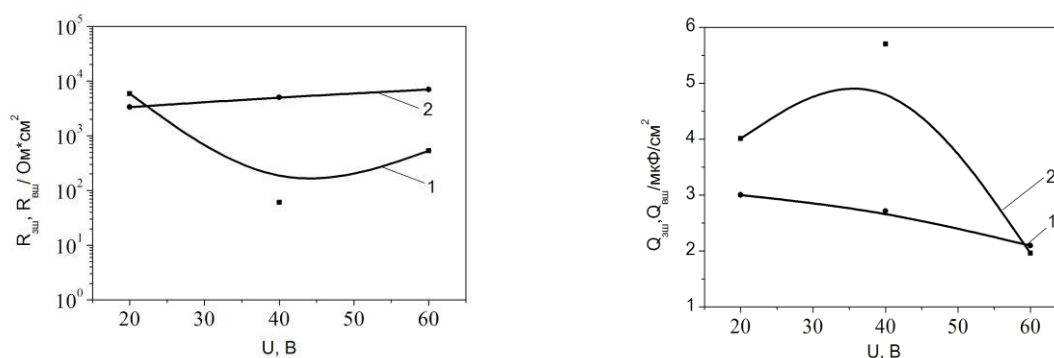
Выявленные совокупности особенностей морфологии синтезированных пленок является очень сложной научной задачей, для решения которой целесообразно использовать метод электрохимической импедансной спектроскопии. Изучая отклик системы на возмущающий синусоидальный сигнал малой амплитуды в широком диапазоне частот, можно получить информацию о структуре и свойствах границ раздела электрод / электролит.

В связи с тем, что пористые АОП состоят, как указано выше, из двух частей - внутреннего тонкого барьерного слоя и внешнего пористого, для моделирования границ раздела электрод / электролит была использована эквивалентная электрическая схема, которая обычно применяется для описания импедансных спектров двухслойных оксидных покрытий (рис. 3).



**Рисунок 3 – Эквивалентная электрическая схема пористого анодного оксида ниобия**

В этом случае высокочастотный отклик системы, описываемой элементами  $R_1$ - $CPE_1$ , относится к внешнему пористому слою покрытия, а низкочастотный, описываемый элементами  $R_2$ - $CPE_2$  - к внутреннему беспористому барьерному слою (рис. 2). Аналогичная эквивалентная схема может адекватно применяться и к АОП пористого типа.



**Рисунок 4.1-4.2 - Зависимость сопротивления и емкости пористого пористого оксида ниобия от напряжения формирования в растворе  $1M H_2SO_4 + 0,25M HF$**   
**1 - внешний слой оксида; 2 - внутренний слой оксида**

Сопротивление пористых пленок, сформированных в электролитах, содержащих фторид-ионы меньше на порядок, чем у барьерных пленок. Значение емкости барьерного слоя наоборот уменьшается с повышением напряжения анодирования (рис. 4.2), указывая на увеличение толщины оксида.

Таким образом, использование электрохимического моделирования позволило выделить и рассчитать в исследуемых анодных оксидах ниобия электрические параметры, соответствующие различным слоям покрытия, изучить особенности структуры и морфологии синтезированных оксидных пленок ниобия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Получение нанопористого оксида ниобия / Б. И. Байрачный, Л. В. Ляшок, И. А. Токарева // Перспективные материалы. — 2014. — № 2. — С. 66–70.
2. Poinern G., Ali N., Fawcett D. Progress in nano-engineered anodic aluminum oxide membrane development // Materials. — 2011. — Vol. 4, № 3. — P. 487-526
3. Korotcenkov G. Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice? // Materials Science and Engineering B. — 2007. — Vol. 139. — P. 1–23.
4. Ou J.Z., Rani R.A., Ham M.H. Elevated temperature anodized Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: a photoanode material with exceptionally large photoconversion efficiencies // Acsnano. — 2012. — Vol. 6, № 5. — P. 4045–4053.

УДК 621.35

Е.С. Рутковская, асп., И.Х. Шахин, кан. тех. наук, доц.,  
С.А. Лещенко, кан. тех. наук, доц., Я.Ф. Михайлов, студ.  
НТУ “ХПИ”, Харьков

#### АКТИВАЦИЯ ГРАФИТА В ГАЗОДИФФУЗИОННЫХ ЭЛЕКТРОДАХ

Введение. Одним из путей усовершенствования существующих электрохимических производств и создание новых технологий является разработка электродных материалов, обладающих высокой электрокаталитической активностью, стабильностью и должны состоять из недефицитных исходных компонентов. Также важным свойством является селективное ускорение электродом-катализатором данной электрохимической реакции.